©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf einige Schwefelverbindungen.

Von **M. Hönig** und **E. Zatzek.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juli 1883.)

Bei Durchsicht der Arbeiten, die von verschiedenen Forschern über diesen Gegenstand vorliegen, sind wir auf einige, einander entgegenstehende Behauptungen gestossen, die klarzustellen für uns von umso grösserem Interesse war, als wir inzwischen gefunden hatten, dass die Wirkung von Kaliumpermanganat auf gewisse Schwefelverbindungen zur Grundlage einer Bestimmungsmethode der Kohlensäure neben Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff benützt werden kann. Gleichzeitig schien es uns nicht unwichtig, diesen Gegenstand nach gewissen Richtungen hin etwas eingehender und erweiterter, als von den bisherigen Forschern geschehen war, zu bearbeiten.

Aus der einschlägigen Literatur sind zunächst die Arbeiten von L. Péan de Saint-Gilles[1] hervorzuheben. Kurz zusammengefasst fand derselbe, dass schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze in saurer Lösung nur unvollständig, in alkalischen Flüssigkeiten dagegen vollkommen durch Kaliumpermanganat in schwefelsaure Salze übergehen. Lösliche und die meisten anderen Schwefelmetalle nehmen bei Gegenwart von kohlensaurem Kali 4 Äquivalente Sauerstoff auf und verwandeln sich in Sulfate. Häufig entgeht jedoch eine kleine Menge von Schwefel der Oxydation. Auf Grund seiner Beobachtungen empfiehlt er eine Lösung von übermangansaurem Kali, unter Einhaltung der für die vollständige Oxydation nothwendigen Bedingungen, zur massanalytischen Bestimmung von schwefeligsauren, unterschwefeligsauren

[1] Jahresber. 1858, 583.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Salzen und Schwefelmetallen. Bezüglich der letzteren gibt er noch an, um die Abscheidung von Schwefel, der sich nur schwierig vollständig mit Kaliumpermanganat oxydiren lässt, zu verhindern, die Lösung derselben vor der Titration mit übermangansaurem Kali mit einem Überschusse von jodsaurem Kali zu erhitzen, wodurch das Schwefelmetall lediglich nur in unterschwefelsaures Salz übergeführt wird. Die so erhaltene Lösung von Jodmetall und unterschwefligsaurem Salze verhält sich gegen das Kaliumpermanganat bezüglich des aufzunehmenden Sauerstoffes wie das Schwefelmetall.

Dem entgegen behaupten Fordos und Gelis,[1] dass das übermangansaure Kali zur Bestimmung des Schwefels in seinen Sauerstoffverbindungen nicht anwendbar ist, weil die Oxydation stets unvollkommen bleibt; wenigstens gilt dies für unterschwefelsaures Natron, unterschwefligsaures Natron, trithionsaures Kali, Schwefeldioxyd und schwefligsaures Natron.

H. Buignet[2] fand, dass die fünf Atome Sauerstoff, welche das Kaliumpermanganat abgibt, von sechs Molecülen schwefeliger Säure gebunden werden, oder dass das Schwefeldioxyd nur fünfsechstel des zu seiner völligen Oxydation erforderlichen Sauerstoffs aufnimmt. Aus dem übermangansauren Kali entsteht hiebei unter Schwefelsäurebildung zuerst Manganhyperoxyd und dieses erzeugt seinerseits mit der schwefeligen Säure Unterschwefelsäure, welche von Kaliumpermanganat nicht weiter oxydirt wird.

Die letztgenannten Experimentatoren behaupten demnach, im Gegensatze zu Péan de Saint-Gilles, dass die Oxydation der früher aufgezählten Schwefelsauerstoffverbindungen durch übermangansaures Kali stets eine unvollkommene sei, und wir haben daher um diesen Widerspruch aufzuklären diesen Gegenstand einer neuerlichen Bearbeitung unterzogen und hiebei, ergänzend zu den früheren Arbeiten, noch Rücksicht genommen auf den Einfluss, welchen die Concentrationsverhältnisse der angewendeten Lösungen eventuell auf den Verlauf der Reaction nehmen und gleichzeitig auch versucht, die Zusammensetzung des stets sich hiebei bildenden Manganniederschlages festzustellen, um womög-

[1] Jahresber. 1859, 660.
[2] Jahresber. 1859, 660.

lich den Process durch eine Gleichung zum Ausdrucke bringen zu können.

Es wurde hiebei stets nur die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die entsprechenden Salze der Alkalien näher ins Auge gefasst.

Unterschwefligsaure Alkalien.

Zunächst wurde die Einwirkung einer Lösung von übermangansaurem Kali mit stets gleichem Wirkungswerthe auf saure, neutrale und alkalische Lösungen von unterschwefligsauren Salzen festgestellt.

1. In saurer Lösung. 0·1496 Grm. chemisch reines unterschwefligsaures Natron im Wasser gelöst, wurden mit 10Cc Essigsäure angesäuert und so lange bei gewöhnlicher Temperatur Kaliumpermanganat zufliessen gelassen, bis die Lösung bleibend deutlich roth gefärbt erschien. Im Anfang verschwand jeder einfallende Tropfen der Permanganatlösung, ohne einen Niederschlag hervorzurufen; nach einiger Zeit — es waren 6Cc von im Ganzen verbrauchten 49·5Cc zugesetzt worden — begann sich ein dunkelbrauner, Niederschlag zu bilden, der nur sehr schwer, selbst bei anhaltendem Unrühren und Schwenken der Flüssigkeit, zum vollkommenen Absitzen gebracht werden konnte und die Lösung stets etwas getrübt erscheinen liess. Die durch einen Überschuss von übermangansaurem Kali roth gefärbte Lösung behielt diese Farbe auch nach stundenlangem Stehen bei; mit anderen Worten, es fand keine weitere Einwirkung mehr statt.

In der vom Niederschlage durch anhaltendes Waschen vollkommen getrennten Flüssigkeit, in welcher das überschüssige Kaliumpermanganat durch Alkohol früher entfernt worden war, wurde die Menge der Schwefelsäure bestimmt und in dem vorliegenden Fall 0·2462 Grm. Baryumsulfat gefunden. Bei vollständiger Oxydation sämmtlichen Schwefels im angewendeten Natriumthiosulfat hätten 0·2812 Grm. erhalten werden müssen.

Im Filtrate, das vom gefällten Bariumsulfat resultirte, wurde der Rest des Schwefels durch Oxydation mit chlorsaurem Kali und Salzsäure in Form von schwefelsaurem Baryt erhalten.

---

[1] Stets krystallisirt mit 5aq verstanden.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

In einem zweiten Falle wurden, um den Einfluss der Säuremenge auf die Quantität der gebildeten Schwefelsäure festzustellen, 0·14965 Grm. unterschwefligsaures Natron mit 20Cc Essigsäure angesäuert und wie früher mit einem Überschusse von übermangansaurem Kali versetzt. Es konnten dann nur 0·2352 Grm. Bariumsulfat — gegen früher 0·2462 Grm. — erhalten werden. Eine Vermehrung der freien Säure vermindert demnach die Menge der gebildeten Schwefelsäure.

Zu ähnlichen Resultaten gelangt man, wenn man zu einer neutralen Lösung von Natriumthiosulfat eine angesäuerte Lösung von Kaliumpermanganat zufliessen lässt; der Verlauf der Reaction ist dem früher geschilderten gleich und die Oxydation eine unvollständige. So ergaben 0·3193 Grm. des Thiosulfats 0·5048 Grm. Baryumsulfat statt 0·599 Grm.

Auch bei der Einwirkung von übermangansaurem Kali in der Siedehitze vermag man in der sauren Lösung nicht sämmtlichen Schwefel des unterschwefligsauren Natrons in Schwefelsäure zu überführen. Es wurden aus 0·1955 Grm. Natriumthiosulfat, welche mit 10Cc Essigsäure und einem Überschusse von Kaliumpermanganat versetzt waren, nach längerem Kochen 0·3231 Grm. schwefelsaurer Baryt statt 0·3673 Grm. erhalten.

Diese Versuche zeigen, in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen, zunächst, dass übermangansaures Kali die sauren Lösungen von Natriumthiosulfat, sowohl in der Kälte, als auch in der Siedehitze nur unvollkommen oxydirt und zwar umso unvollständiger, je grösser die Menge der freien Säure ist. Die neben der Schwefelsäure bei der Oxydation auftretende sauerstoffärmere Säure des Schwefels kann nur Unterschwefelsäure (Dithionsäure) sein, da aus der Reihe der Thionsäuren nur dieser allein die Eigenschaft zukommt, von Kaliumpermanganat selbst in der Siedehitze nicht verändert und nur von den freien Halogenen in Schwefelsäure übergeführt zu werden. Dass dies hier der Fall ist, beweisen die oben angegebenen Beleganalysen; bei Verwendung der ungefähr gleichen Mengen freier Säure wurde, wie eine einfache Berechnung zeigt, sowohl in der Kälte, als auch in der Kochhitze der gleiche Betrag des Schwefels im Natriumthiosulfat in Schwefelsäure übergeführt.

2. In neutraler Lösung. Lässt man zu einer neutralen Lösung von unterschwefligsaurem Natron übermangansaures Kali einfliessen, so erzeugt jeder einfallende Tropfen sofort einen dunkelbraunen Niederschlag, der sich beim Umschwenken der Flüssigkeit rasch zusammenballt und die darüber stehende Lösung klar erscheinen lässt, so dass der Endpunkt der Einwirkung leicht und sicher erkannt werden kann. Bestimmt man die Mengen der gebildeten Schwefelsäure, so zeigt sich, dass auch in diesem Falle keine vollständige Oxydation stattfindet, die Menge des Schwefels jedoch, welche in Schwefelsäure umgesetzt wurde, grösser erscheint, als dies in saurer Lösung der Fall ist.

0·2234 Grm. unterschwefligsaures Natron gaben 0·413 Grm. Bariumsulfat; bei vollständiger Oxydation müssten 0·1197 Grm. erhalten worden sein.

0·3354 Grm. Natriumthiosulfat lieferten 0.6045 Grm. schwefelsauren Baryt gegenüber 0·6302 Grm., wenn vollständige Oxydation vor sich ginge.

In saurer Lösung hätten sich aus 0·3354 Grm. unterschwefligsaurem Salz, den früher angegebenen Daten nach, bei Zusatz von 10Cc Essigsäure bloss 0·5594 Grm. Baryumsulfat gebildet.

3. In alkalischer Lösung. Der äussere Verlauf der Reaction ist genau der, wie er bei der neutralen Lösung angegeben wurde; ein Unterschied besteht zunächst nur darin, dass man bis zum Eintreten des Endpunktes in der alkalischen Flüssigkeit mehr Kaliumpermanganat verbraucht, als unter sonst gleichen Umständen in der neutralen Lösung. Die Oxydation ist in diesem Falle — wie schon Péan de Saint-Gilles angibt — eine vollständige.

0·2586 Grm. unterschwefligsaures Natron gaben in ammoniakalischer Lösung 0·485E Grm. schwefelsaures Baryt; theoretisch werden verlangt 0·4861 Grm.

0·2780 Grm. unterschwefligsaures Natron lieferten bei Gegenwart von 0.2500 Grm. Kaliumcarbonat, 0·5213 Grm. Baryumsulfat, berechnet 0·5205 Grm.

0·2447 Grm. unterschwefligsaures Natron gaben in mit Natriumcarbonat alkalisch gemachter Lösung 0·4608 Grm. schwefelsaures Baryt; berechnet 0.4590 Grm.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Aus 0·3107 Grm. unterschwefligsaurem Natron resultirten in alkalischer Lösung 0·5832 Grm. Baryumsulfat; theoretisch werden verlangt 0·5840 Grm.

Diese Versuche wurden mit Permanganatlösungen verschiedenen Titres angestellt.

Um entscheiden zu können, ob diese Reaction — wie Péan de Saint-Gilles bereits vorgeschlagen — geeignet erscheint, als Grundlage einer massanalytischen Bestimmungsmethode für Thiosulfate zu dienen, war es noch nothwendig festzustellen, ob unabhängig von der Concentration der Permanganatlösung stets die gleiche Sauerstoffmenge oder die gleiche Menge von übermangansauren Kali zur Oxydation verwendet wird.

Die nach dieser Richtung hin angestellten Versuche ergaben folgende Resultate:

	Zur Oxydation von Grm. Natriumthios.	wurden verbraucht Cc Kaliumpermang.	1 Cc Lösung enthält Grm. Kaliumpermang.	Im Ganzen verbraucht Grm. Kaliumpermang.
1.	0·1840	168·15	0·00179	0·30099
2.	0·1770	161·7	0·00179	0·28928
3.	0·1593	80·0	0·003258	0·26070
4.	0·1336	67·1	0·003258	0·21870
5.	0.2087	47·4	0·007218	0·34210

Aus den vorstehenden Daten rechnet sich nun, dass zur Oxydation von 1Grm. Natriumthiosulfat in den einzelnen Fällen folgende Mengen von Permanganat verbraucht wurden:
1. 1·6352 Grm., 2. 1·6352 Grm., 3. 1·6265 Grm., 4. 1·6367 Grm., 5. 1·6393 Grm.

Diese ziemlich gut unter einander übereinstimmenden Zahlen lassen daher den Schluss zu, dass die in Action tretenden Mengen an übermangansaurem Kali von der Concentration der Permanganatlösung unabhängig erscheinen und im Mittel rechnet sich aus den angegebenen Werthen, dass zur Oxydation von einem Gewichtstheil ($Na_2 S_2O_3 + 5$ aq) 1·6366 Gewichtstheile (K Mn O_4) nothwendig sind.

Es wurde ferner, um den Oxydationsvorgang womöglich durch eine Gleichung zum Ausdrucke zu bringen, versucht, die

Zusammensetzung des sich bildenden Manganniederschlages festzustellen.

Die Ermittlung der Zusammensetzung dieses Niederschlages erscheint auch mit Rücksicht auf eine Behauptung, welche Morawski und Stingl in ihrer Arbeit: „Über Kaliumpermanganat und dessen Zersetzungsproducte bei Oxydationen" aufstellen, sehr interessant. Sie sprechen darin nämlich den Satz aus:[1] „Das Kaliumpermanganat gibt 3 Atome Sauerstoff an oxydirbare Körper leicht ab, wenn keine freie Mineralsäure vorhanden ist und es entsteht hiebei nicht Mangansuperoxydhydrat, sondern $Mn_4KH_3O_{10}$." Gestützt wird dieser ganz allgemein gehaltene Satz durch analytische Belege, die sie bei der Untersuchung von Manganniederschlägen, welche bei der Einwirkung von übermangansaurem Kali auf verschiedene, aber durchwegs organische Körper erhalten worden waren, fanden, und darum ist es nicht unwichtig zu untersuchen ob der Oxydationsvorgang in dem vorliegenden Falle einen weiteren Beleg für diesen Satz abgeben kann oder nicht, zumal Wright und Menke[2] inzwischen zu anderen Ergebnissen als Morawski und Stingl gekommen sein wollen.

Die der Analyse unterzogenen Manganniederschläge stammten von verschiedenen Darstellungen, bei welchen Permanganatlösungen von wechselndem Wirkungswerth in neutraler und alkalischer Lösung zur Anwendung kamen. Die Niederschläge wurden mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gewaschen und bei 100° C. im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

1. 0·5352 Grm. Substanz gaben 0·4136 Mangansulfid, d. i. 48·85% Mangan.
2. 0·1987 Grm. Substanz verbrauchten 57·3 Cc Kaliumpermanganat vom Titre 0·001683 Grm. Mangan; daraus berechnen sich 48·52% Mangan.
3. 0·1800 Grm. Substanz erforderten 52·5 Cc Kaliumpermanganat; 1 Cc. = 0·001677 Grm. Mangan; das entspricht 48·9% Mangan.

---

[1] Journ. f. pr. Ch. 18, 86. (2)

[2] Gmelin Kraut anorg. Chemie II Bd. 2. Abth. 455.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

4. 0·2900 Grm. Substanz benöthigten 84·4 Cc Kaliumpermanganat; (1 Cc. = 0·001677 Grm. Mangan), entsprechend 48·66% Mangan.
5. 0·3240 Grm. Substanz lieferten 0·0843 Grm. Kaliumsulfat, entsprechend 11·54% Kalium.
6. 0·7016 Grm. Substanz verloren 0·0745 Grm. Wasser beim Glühen, was 1·18% Wasserstoff entspricht.
7. 0·5240 Grm. Substanz machten 1·1457 Grm. Jod frei, entsprechend 0·0722 Grm. oder 38·38% Sauerstoff.

Diese Zahlen entsprechen am besten der Formel $KH_3Mn_3O_8$, wie folgende Zusammenstellung lehrt.

	Gefunden	$KH_3Mn_3O_8$	$KH_3Mn_4O_{10}$
Mn (in Mittel von 4 Bestimmungen)	48·73%	49·24%	52·12%
Kalium	11·54 „	11·67 „	9·26 „
Sauerstoff	1·18 „	0·89 „	0·71 „
Wasserstoff	38·38 „	38·19 „	37·91 „

Bei der Einwirkung von übermangansaurem Kali auf unterschwefligsaure Alkalien unter Ausschluss einer freien Mineralsäure bildet sich demnach nicht die Verbindung $KH_3Mn_4O_{10}$ und der von Morawski und Stingl früher erwähnte, allgemein gelten sollende Satz kann für den vorliegenden Fall nicht angewendet werden; damit werden aber auch in weiterer Consequenz alle die Betrachtungen illusorisch, welche die beiden genannten Forscher auf Grund ihrer Annahmen über die Constitution des Kaliumpermanganats anstellen.[1]

Legt man dem bei der Einwirkung von übermangansaurem Kali auf die Thiosulfate der Alkalien entstehenden Niederschlage die oben gefundene Formel zu Grunde, so lässt sich für diesen Process folgende Reactionsgleichung aufstellen:

$$9Na_2S_2O_3 + 12K_2Mn_2O_8 + 12H_2O + K_2CO_3 = \\ = 8KH_3Mn_3O_8 + 9Na_2SO_4 + 9K_2SO_4 + CO_2$$

Diese Gleichung bringt zunächst die experimentell gefundene Thatsache, dass die vollkommene Oxydation nur in alkalischer Lösung vor sich geht, deutlich zum Ausdrucke und ebenso

[1] Journ. f. pr. Chemie 18, 88. (2)

stimmen auch die aus der Formel sich berechnenden Gewichtsmengen an Permanganat, welche für die Oxydation eines Gewichtstheiles unterschwefelsauren Natrons nothwendig sind, ziemlich mit den durch den Versuch ermittelten überein. Die Gleichung verlangt diesbezüglich das Gewichtsverhältniss 1:1·7, gefunden wurde im Mittel 1:1·6366.

Schwefligsaure Alkalien.

Auch hier wurde zuerst wieder, ohne Rücksicht auf den Wirkungswerth der Permanganatlösung, festgestellt, inwieweit die Oxydation des schwefligsauren Salzes in saurer, neutraler und alkalischer Lösung vorschreitet.

1. In saurer Lösung. 0·3868 Grm. neutrales Natriumsulfit (stets wasserfrei verstanden) in 100Cc Wasser gelöst, wurden mit 5Cc concentrirter Essigsäure versetzt und hierauf übermangansaures Kali zufliessen gelassen. Im Anfange verschwand jeder einfallende Tropfen und die Lösung blieb vollkommen wasserhell. Auf diese Weise konnten 22·9Cc zugesetzt werden; von da an bewirkte jeder einfallende Tropfen zunächst eine Braunfärbung der Flüssigkeit, aus der sich beim Umschwenken allmälig ein braungefärbter Niederschlag abzusetzen begann, während die darüber stehende Lösung getrübt blieb. Nachdem 42Cc im Ganzen zugesetzt waren, erschien die Flüssigkeit deutlich roth und behielt diese Farbe auch nach längerem Stehen bei. Gefunden wurden 0·6056 Grm. Baryumsulfat, während bei vollständiger Oxydation hätten 0·7151 Grm. $BaSO_4$ erhalten werden müssen; demnach erscheinen in diesem Falle 84·68% des im Natriumsulfit enthaltenen Schwefels zu Schwefelsäure oxydirt.

Ein zweites Mal wurden in ähnlicher Weise 0·3237 Grm. Natriumsulfit mit Kaliumpermanganat versetzt und 0·5292 Grm. Baryumsulfat erhalten, während der Theorie nach 0.5986 Grm. Baryumsulfat erforderlich wären; dem entsprechend sind 88·40% Schwefel in Schwefelsäure überführt worden.

Ähnlich den unterschwefligsauren Salzen werden daher auch die schwefligsauren Alkalien in saurer Lösung unvollständig durch Permanganat oxydirt.

2. In neutraler und alkalischer Lösung hingegen findet vollkommene Oxydation statt. Jeder Tropfen hinzugefügten

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

übermangansauren Kalis erzeugt sofort einen braunen Niederschlag, der sich, wenn die Flüssigkeit fortwährend in Bewegung erhalten wird, rasch zusammenballt und absetzt. Der Endpunkt der Reaction lässt sich auch hier wieder leicht und sicher erkennen.

1. 0·3237 Grm. schwefligsaures Natron gaben in neutraler Lösung 0·6013 Grm. schwefelsauren Baryt; verlangt werden 0·5986 Grm.
2. 0·2743 Grm. schwefligsaures Natron mit 0·1500 Grm. Kaliumcarbonat versetzt, lieferten 0·5093 Grm. schwefelsauren Baryt statt 0·5071 Grm.
3. 0·3521 Grm. schwefligsaures Natron in neutraler Lösung angewendet, gaben 0·6527 Grm. schwefelsauren Baryt; theoretisch sollten 0·6512 Grm. erhalten werden.

Führt man die Einwirkung des Permanganats auf Sulfite in neutraler Lösung durch, so reagirt die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit sehr deutlich alkalisch; es spaltet sich bei dem Vorgange freies Ätzkali ab.

Berücksichtigt man nun weiters, welchen Einfluss die Concentrationsverhältnisse der Permanganatlösungen auf diese Reaction nehmen, so gelangt man zu interessanten Beziehungen, welche zwischen dem Titre des übermangansauren Kalis und der zur vollständigen Oxydation nothwendigen Menge an Permanganat obwalten.

Die Versuche, die nach dieser Richtung hin durchgeführt wurden, ergaben Folgendes:

	Angewendet Grm. Natriumsulfit	Zur Oxydation verbraucht Cc Kaliumpermanganatl.	1Cc Kaliumpermanganatl. enthält Grm. Kaliumpermanganat	Im Ganzen verbraucht Grm. Kaliumpermanganat
1.	0·2217	78·2	0·001790	0·13988
2.	0·1950	72·9	0.001788	0·13040
3.	0·2751	29·4	0·007103	0·20883
4.	0·2535	27·1	0.007218	0 19560

Aus diesen Zahlen rechnet sich wieder, dass in den einzelnen Fällen zur Oxydation von je 1 Grm. schwefligsaurem Natron folgende Mengen an Permanganat nothwendig waren:
1. 0·6300 Grm., 2. 0·6787 Grm., 3. 0·7591 Grm., 4. 0·7714 Grm.

Daraus folgt nun, dass die Menge des übermangansauren Kalis, welche zur vollständigen Oxydation nothwendig ist, abhängig erscheint von dem Wirkungswerthe der angewendeten Permanganatlösung, und zwar zeigt sich, dass je concentrirter die Lösung benützt wird, desto mehr von ihr verhältnissmässig verbraucht wird und umgekehrt.

Diese eigenthümlichen Beziehungen machen die Verwendung des übermangansauren Kalis zur massanalytischen Bestimmung der Sulfite, wenn auch nicht ganz unmöglich, so doch sehr schwierig, da entweder, wenn Lösungen von wechselndem Gehalt an Permanganat zur Anwendung kommen, jederzeit empirisch der Titer derselben gegenüber dem schwefligsauren Alkali festgestellt werden, oder stets eine Lösung von genau derselben Concentration zur Benützung vorliegen muss.

Aus dieser Thatsache lässt sich weiters a priori folgern, dass für die verschiedenen Concentrationen auch die Reaction anders verläuft und die sich bildenden Manganniederschläge gleichfalls eine wechselnde Zusammensetzung aufweisen müssen.

Der Versuch bestätigt diese Annahme vollständig. So wurden bei vier Darstellungen, zu welchen verschieden concentrirte Permanganatlösungen angewendet worden waren, Niederschläge erhalten, deren Mangangehalte folgende Zahlen ausdrücken: 45·50%, 48·06%, 4831%, 50·41%.

Legt man irgend einer Concentration die Bildung des Niederschlages von der Zusammensetzung $KH_3Mn_3O_8$, wie bei dem Oxydationsvorgange der Thiosulfate zu Grunde, so lässt sich folgende Reactionsgleichung aufstellen:

$$9Na_2SO_3 + 3K_2Mn_2O_8 + 5H_2O = 2KH_3Mn_3O_8 + 9Na_2SO_4 + 4KOH$$

Nimmt man hingegen die Bildung des Niederschlages $KH_3Mn_4O_{10}$ an, so kann den Vorgang nachstehende Gleichung versinnlichen:

$$6Na_2SO_3 + 2K_2Mn_2O_8 + 3H_2O = KH_3Mn_4O_{10} + 6Na_2SO_4 + 3KOH$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

In beiden Fällen werden zur Oxydation von 1 Grm. Natriumsulfit 0·8365 Grm. Kaliumpermanganat theoretisch verbraucht.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass die constatirte Bildung von Manganniederschlägen verschiedener Zusammensetzung bei der Einwirkung von Permanganat auf Alkalisulfite, einem weiteren Beleg dafür abgibt, dass dem von Morawski und Stingl aufgestellten Satz nicht die beanspruchte allgemeine Geltung beigelegt werden kann.

Schwefelalkalien.

Es wurde hier bloss die Einwirkung in neutraler Lösung eingehender studirt. Setzt man zu einer wässerigen Lösung von Einfach- oder Mehrfach Schwefelkalium in der Kälte allmälg übermangansaures Kali, so entsteht anfangs unter vollständiger Entfärbung des Permanganats der charakteristische Niederschlag von hydratischem Schwefelmangan; allmälig aber verändert sich dessen Farbe und übergeht durch graubraun in dunkelbraun. Endlich lässt sich und zwar nach Zusatz von verhältnismässig geringen Mengen an übermangansaurem Kali ein Punkt erreichen, wo die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit in Folge ihrer stark alkalischen Reaction deutlich grün gefärbt erscheint, zum Zeichen, dass bereits Permanganat im Überschusse zugefügt wurde. Nach wenigen Augenblicken jedoch verschwindet beim kräftigen Umschwenken der Flüssigkeit die grüne Farbe, die Lösung erscheint wieder wasserhell, um nach Zusatz von einigen Tropfen Permanganat abermals die grüne Farbe anzunehmen u. s. w. Es ist jetzt der Moment eingetreten, wo das zugesetzte übermangansaure Kali nur sehr langsam auf einzelne Reactionsproducte, die sich hier bilden und gleich näher charakterisirt werden sollen, weiter oxydirend einwirkt und in Folge dessen lässt sich auch der Endpunkt der Reaction nicht genau feststellen.

Wird die durch einen Zusatz von Permanganat vorübergehend grün gefärbte Lösung von dem entstandenen Niederschlag getrennt, so lässt sich zunächst in der ersteren Schwefelsäure nachweisen. Hiebei sei bemerkt, das die Lösung bei dem der Fällung der Schwefelsäure vorausgehenden Ansäurern mit Salzsäure und Erwärmen bis zur Kochhitze weder eine Schwefelausscheidung, noch eine Entwicklung von schwefeliger Säure

oder Schwefelwasserstoff zeigt. Damit erscheint einmal constatirt, dass sämmtliches Schwefelalkali bei Eintritt der grünen Farbe der Lösung bereits vollständig umgesetzt ist, und zum anderen Male erwiesen, dass bei diesem Zersetzungsvorgange sich weder Sulfite, nach Thiosulfate oder eine der Thionsäuren, die beim Kochen mit Salzsäure Schwefeldioxyd abgeben oder Schwefel ausscheiden, gebildet haben.

In dem von der Fällung der Schwefelsäure erhaltenen salzsauren Filtrate lässt sich durch Oxydation mit Kaliumchlorat eine weitere Partie an Bariumsulfat gewinnen. Ein Theil des Schwefels findet sich also in einer niedrigeren Oxydationsstufe in der Lösung vor.

Die nähere Untersuchung des entstandenen Niederschlages zeigt, dass derselbe ein Gemenge einer Manganverbindung mit fein vertheiltem Schwefel darstellt. Wird derselbe nämlich mit Oxalsäure und verdünnter Schwefelsäure in der Kälte behandelt, so löst sich die Manganverbindung bekanntlich sehr leicht auf und man erhält eine durch fein vertheilten Schwefel milchig getrübte Flüssigkeit.

Bei der Einwirkung von Permanganat auf Schwefelalkalien in der Kälte erhält man demnach Schwefel, Schwefelsäure und eine Thiosäure, über deren Natur eine noch später anzuführende Thatsache weitere Anhaltspunkte liefern wird.

Über die Mengenverhältnisse, in denen die eben genannten Reactionsproducte auftreten, gibt die nachstehende Analyse Aufschluss:

5Cc. einer frisch bereiteten Lösung von Einfach Schwefelkalium wurden mit übermangansaurem Kali bis zum Auftreten einer deutlich grünen Färbung der Flüssigkeit versetzt, hierauf filtrirt, der Niederschlag anhaltend mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gewaschen, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, aufgekocht und heiss mit Chlorbaryum gefällt.

Gefunden wurden 0·2370 Grm. schwefelsaurer Baryt.

Aus dem Filtrate vom schwefelsauren Baryt konnten durch Oxydation mit Kaliumchlorat ferner noch 0·0220 Grm. Baryumsulfat erhalten werden.

Der gut gewaschene Niederschlag wurde mit Oxalsäure und verdünnter Schwefelsäure in der Kälte digerirt, der ausgeschie-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

dene Schwefel auf einem tarirten Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet. Sein Gewicht betrug 0·0406 Grm., welchem 0·2956 Grm. Baryumsulfat entsprechen. Es resultirten demnach aus 5Cc der Schwefelkaliumlösung:

0·2370	Grm.	Baryumsulfat	entspr.	der gebildeten	Schwefelsäure
0·0220			„		Thiosäure
0·2956	„	„	„	dem „	Schwefel
0·5546	„			dem	Gesammtschwefel.

Auf directem Wege wurde die Menge des Gesammtschwefels in der angegebenen Quantität der Schwefelkaliumlösung 0·5563 Grm. Baryumsulfat entsprechend gefunden.

In der Kochhitze verläuft die Einwirkung von Permanganat auf eine Lösung der Alkalisulfide wesentlich anders, als im Vorstehenden beschrieben wurde. Versetzt man eine Schwefelkaliumlösung mit einem bedeutenden Überschusse einer Lösung von übermangansaurem Kali, bringt dann die Flüssigkeit zum Kochen und sorgt dafür, dass stets ein Überschuss an Permanganat vorhanden ist, so findet man im abfiltirten Manganniederschlage nach dem Behandeln mit Oxalsäure und verdünnter Schwefelsäure kaum noch Spuren von Schwefel, und aller Schwefel findet sich in der Lösung, so gut wie vollständig, als Schwefelsäure vor. In dem vom gefällten schwefelsauren Baryt resultirenden Filtrate lässt sich auch nach anhaltender Oxydation mit chlorsaurem Kali keine Schwefelsäure mehr erhalten.

Diese Wirkungsweise des übermangansauren Kalis auf die Sulfide der Alkalien in der Siedehitze, welches schon Cloëz und Guignet[1] bekannt war, und von diesen zur Bestimmung des Schwefels im Schiesspulver etc. vorgeschlagen wurde, gibt auch Aufschluss über die Natur der Thiosäure, die bei der Einwirkung in der Kälte neben der Schwefelsäure in geringen Mengen auftritt. Diese Säure wird, dem früheren nach, in der wässerigen Lösung ihrer Verbindungen durch Salzsäure in der Kochhitze nicht zerlegt, dagegen von Chlor und Permanganat in der Hitze zu Schwefelsäure oxydirt. Diesen Eigenschaften entspricht nach Fordos und Gelis[2] nur eine aus der Gruppe der Thionsäuren,

[1] Compt. rend., t. 46, 1110 — Journ. f. pr. Ch. 75, 175. (1).

[2] Jahresber. 1850, 265 u. 1859, 660.

nämlich die Trithionsäure. Die viel beständigere Unterschwefelsäure (Dithionsäure) erscheint ausgeschlossen, weil dieselbe, wie wir uns wiederholt überzeugt haben, durch übermangansaures Kali weder in der Kälte noch in der Kochhitze im geringsten verändert wird.

Die im Vorstehenden gewonnenen Resultate lassen sich in Kürze in Folgendem zusammenfassen:

1. Die Thiosulfate der Alkalien werden in der Kälte durch übermangansaures Kali nur in alkalischer Lösung vollständig oxydirt. Unabhängig von der Concentration der angewendeten Permanganatlösung werden auf einen Theil Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3 + 5aq$) 1·6366 Gewichttheil Kaliumpermanganat zur vollständigen Oxydation verbraucht. Der bei dem Processe sich bildende Niederschlag kann am besten durch die Formel $KH_3Mn_3O_8$ ausgedrückt werden.

2. Die Sulfite der Alkalien werden sowohl in der neutralen, als auch in der alkalischen Lösung vollkommen bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt. Die Menge des zur Oxydation von einem Gewichtstheil Natriumsulfit (Na_2SO_3) verwendeten Permanganats ist abhängig von der Concentration der Chamäleonlösung und zwar wird umso weniger von derselben verbraucht, je verdünnter die angewendete Permanganatlösung vorliegt. Die sich bildenden Manganniederschläge haben eine wechselnde, gleichfalls von der Concentration der Chamäleonlösung abhängige Zusammensetzung.

3. Bei der Einwirkung des übermangansauren Kalis auf die Mono- und Polisulfide der Alkalien in der Kälte bilden sich: Schwefelsäure, Trithionsäure und Schwefel; in der Kochhitze wird so gut wie aller Schwefel in Schwefelsäure überführt.

Brünn. Laboratorium des Prof. Dr. J. Habermann.